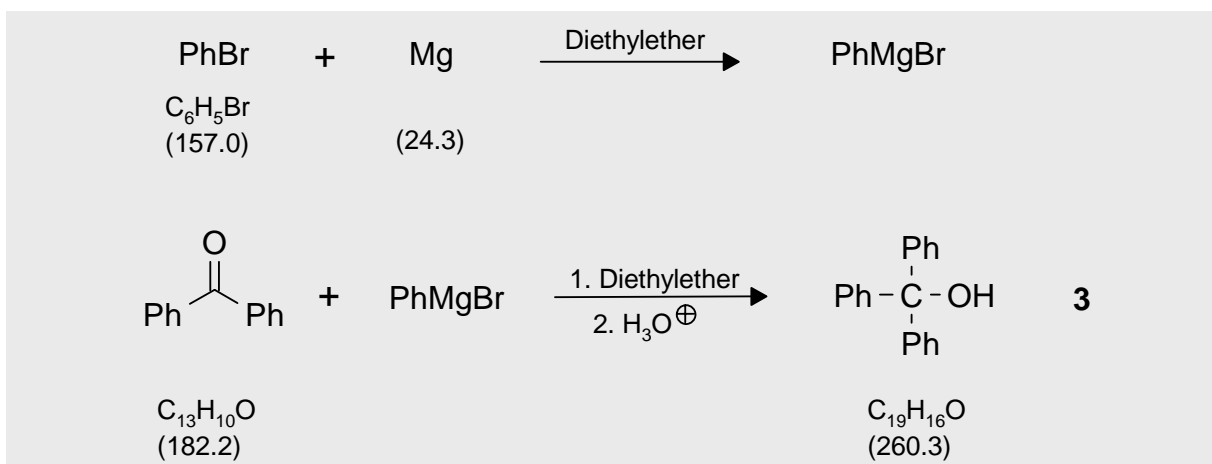


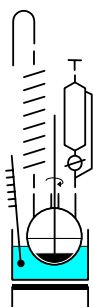
4.3.2.3 Reaktion von Benzophenon mit Phenylmagnesiumbromid zu Triphenylmethanol (3)



Arbeitsmethoden: Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss, Umkristallisation

Chemikalien

Brombenzol	Sdp. 156 °C, $d = 1.50 \text{ g/ml}$, Dampfdruck bei 20 °C: 4 hPa.
Benzophenon	Schmp. 47–49 °C, unlöslich in Wasser.
Diethylether, Magnesium-Späne	Siehe allgemeine Vorschrift 4.3.2 .



Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

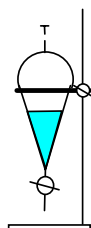
In einer Reaktionsapparatur aus 250-ml-Dreihalskolben, KPG-Rührer,¹ Tropftrichter und Rückflusskühler mit Trockenrohr wird aus 50.0 mmol (1.22 g) Magnesium, 50.0 mmol (7.85 g, 5.2 ml) Brombenzol und 50 ml trockenem Diethylether entsprechend der [allgemeinen Vorschrift 4.3.2](#) die Grignard-Lösung dargestellt.

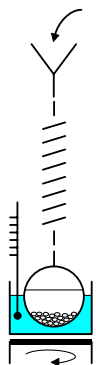
Während des Zutropfens der Brombenzollösung ist besonders darauf zu achten, dass der Ether nur ganz schwach siedet, andernfalls bildet sich ein Nebenprodukt, das von **3** praktisch nicht mehr abgetrennt werden kann.² Nach Zugabe des Brombenzols rührt man zur Vervollständigung der Umsetzung noch 30 min weiter.

Umsetzung der Grignardverbindung: Die Grignard-Lösung wird im Eisbad gekühlt, unter Rühren tropft man langsam die Lösung von 40.0 mmol Benzophenon in 40 ml trockenem Ether zu.³ Nach der Zugabe wird noch 15 min unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.

Isolierung und Reinigung

Zu der erkalteten Reaktionsmischung gibt man etwa 10 g fein zerstoßenes Eis und anschließend - unter vorsichtigem Rühren 10 ml eiskalte, halbkonz. Salzsäure. Man rührt so lange, bis sich Wasser- und Etherphase sauber getrennt haben (evtl. noch etwas Salzsäure zugeben!), überführt in einen Scheidetrichter und trennt die organische Phase ab. Die Wasserphase wird noch 2x mit 50 ml Ether ausgeschüttelt (Wasserphase → **E₁**). Die organischen Phasen werden vereinigt, mit 20 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und anschließend mit 20 ml Wasser gewaschen (Wasserphase → **E₁**).





Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird vom Trockenmittel abgesaugt (Büchnertrichter mit Absaugflasche) und mit 10–20 ml Ether nachgewaschen ($\rightarrow E_2$). Der Ether wird am Rotationsverdampfer abdestilliert ($\rightarrow R_1$). Vom kristallinen Rohprodukt werden Ausbeute (g, %) und Schmelzpunkt bestimmt. Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus *n*-Propanol umkristallisiert. Die Kristallisation kann verzögert einsetzen. Das umkristallisierte Produkt wird im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet ($\rightarrow E_3$). Bestimmen Sie Ausbeute und Schmelzpunkt des Reinprodukts **3**. Ausbeute an **3**: 60–70%, Schmp. 160–163 °C.

- 1 Warum ist hier ein KPG-Rührer erforderlich? (Erst nach der Durchführung des Versuchs beantwortbar).
- 2 Worum handelt es sich?
- 3 Was ist zu beobachten? Protokollieren!

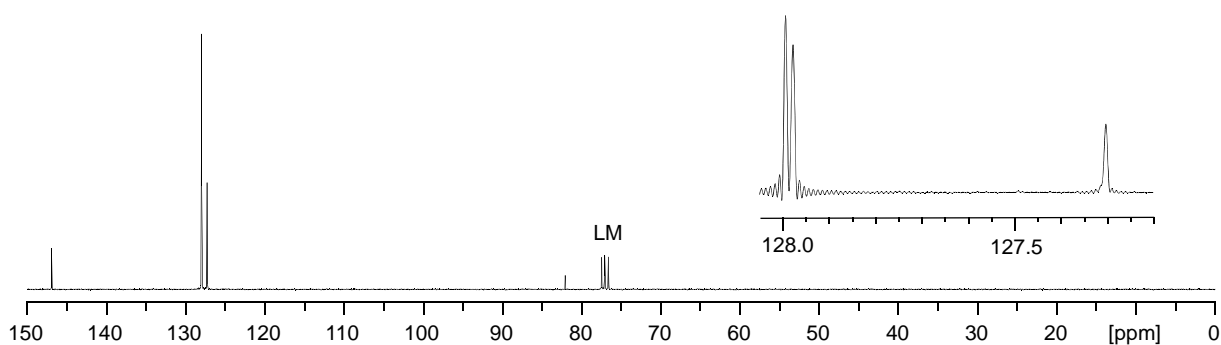
Hinweise zur Entsorgung (E), Recycling (R) der Lösungsmittel

- E₁**: Die wässrigen Phasen werden zusammengegeben und neutralisiert \rightarrow Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).
E₂: Trockenmittel \rightarrow Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
E₃: Mutterlauge \rightarrow Entsorgung (RH).
R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel \rightarrow Recycling (Diethylether).

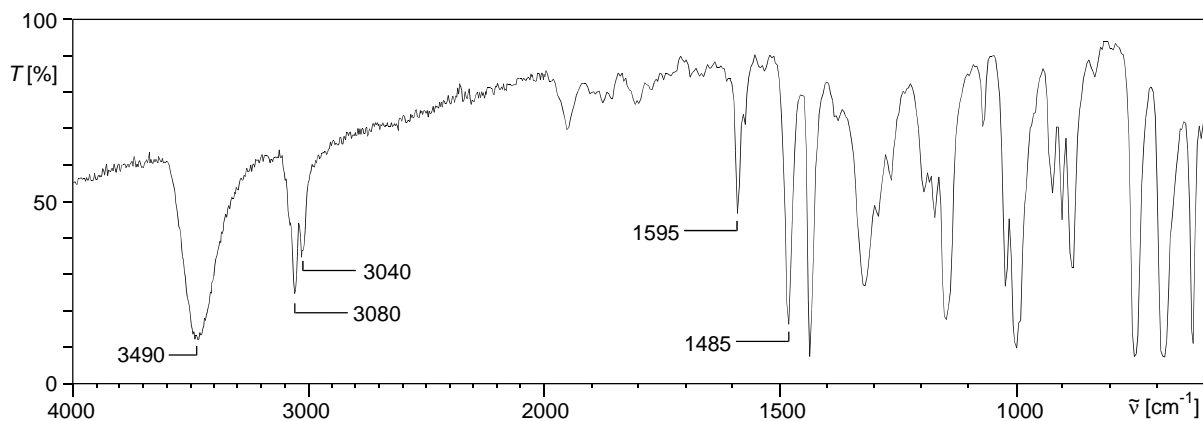
Auswertung des Versuchs

¹H-NMR-Spektrum von **3** (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.86$ (s, 1 H), 7.24–7.40 (m, 15 H).

¹³C-NMR Spektrum von **3** (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 82.09$ (C), 127.30 (CH), 127.98 (CH), 127.99 (CH), 146.93 (C).

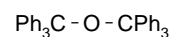


IR-Spektrum von **3** (KBr):

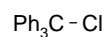


* Formulieren Sie den zu **3** führenden Reaktionsmechanismus.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



A



B



C

- * Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich A–C ausschließen?
- * Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Siehe [Einführung zu 4.3.2](#). Die Umsetzung von Diarylketonen mit Grignardverbindungen ist universell, Nebenreaktionen sind im Normalfall nicht zu erwarten. Bei Grignardverbindungen mit β -ständigem Wasserstoff kann die Reduktion der Carbonylgruppe zum sekundären Diarylalkohol als Nebenreaktion auftreten.